

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-234348

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

(51)Int.Cl.

C23C 16/52
G01N 21/35
H01L 21/205
H01L 21/31

(21)Application number : 2000-051823

(71)Applicant : HORIBA LTD

(22)Date of filing : 28.02.2000

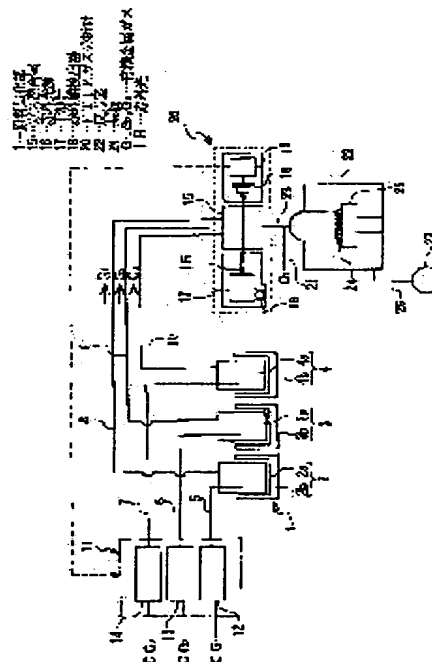
(72)Inventor : SATAKE TSUKASA
TOMINAGA KOJI
FUNAKUBO HIROSHI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR THIN FILM DEPOSITION, AND FTIR GAS ANALYZER AND GASEOUS MIXTURE FEEDER USED FRO THE THIN FILM DEPOSITION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film deposition method and an apparatus therefor capable of efficiently deposition a thin film having a desired composition with high reproducibility, and to provide an FTIR gas analyzer and a gaseous mixture feeder used for the thin film deposition method.

SOLUTION: In this thin film deposition method by which plural organometallic gases G1, G2 and G3 are mixed in a gas mixing chamber 15, the gaseous mixture is fed in to a reaction chamber 22 and a thin film is deposited on a substrate 24 provided in the reaction chamber 22, the mixing ratios of the plural organometallic gases G1, G2 and G3 to be fed into the gas mixing chamber 15 are measured by using an FTIR gas analyzer 20 provided at the gas mixing chamber 15, and the flow rates of the organometallic gases G1, G2 and G3 are individually controlled based on the measured result.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2001-234348(P2001-234348A)
(43)【公開日】平成13年8月31日(2001. 8. 31)
(54)【発明の名称】薄膜堆積方法とその装置および薄膜堆積方法に用いるFTIRガス分析計並びに薄膜堆積方法に用いる混合ガス供給装置
(51)【国際特許分類第7版】

C23C 16/52
G01N 21/35
H01L 21/205
21/31

【FI】

C23C 16/52
G01N 21/35 Z
H01L 21/205
21/31 B

【審査請求】未請求

【請求項の数】8

【出願形態】OL

【全頁数】10

(21)【出願番号】特願2000-51823(P2000-51823)

(22)【出願日】平成12年2月28日(2000. 2. 28)

(71)【出願人】

【識別番号】000155023

【氏名又は名称】株式会社堀場製作所

【住所又は居所】京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地

(72)【発明者】

【氏名】佐竹 司

【住所又は居所】京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内

(72)【発明者】

【氏名】富永 浩二

【住所又は居所】京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内

(72)【発明者】

【氏名】舟窪 浩

【住所又は居所】神奈川県川崎市宮前区宮前平1丁目3番5号4-305

(74)【代理人】

【識別番号】100074273

【弁理士】

【氏名又は名称】藤本 英夫

【テーマコード(参考)】

2G059
4K030
5F045

【Fターム(参考)】

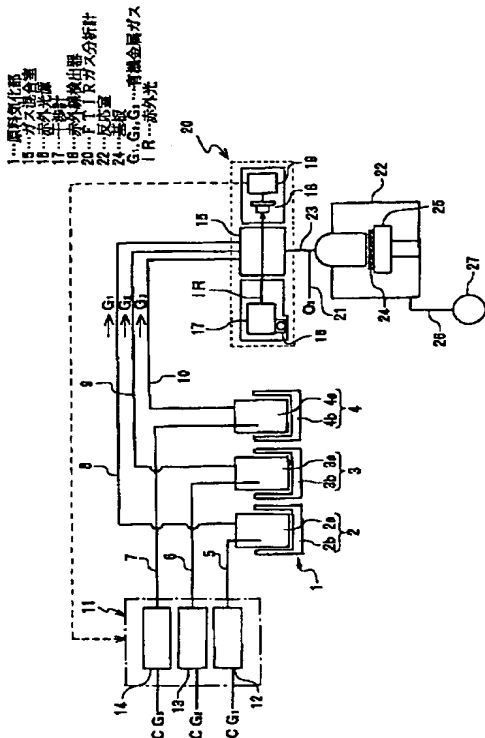
2G059 AA01 BB01 CC03 CC12 DD16 EE01 EE10 EE12 FF11 HH01 JJ01 KK01 MM01 MM03
4K030 AA11 BA18 BA22 BA61 CA12 EA08 FA10 HA15 JA06 KA39 LA00 LA03 LA12
5F045 AA04 AB31 AC07 AC11 AF10 BB04 DC63 DP03 DQ10 GB07 GB08

要約

(57)【要約】

【課題】 所望の組成の薄膜を再現性よくかつ効率的に形成することができる薄膜堆積方法とその装置およびこの薄膜堆積方法に用いるFTIRガス分析計並びに混合ガス供給装置を提供すること。

【解決手段】 複数の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 をガス混合室15において混合し、この混合されたガスを反応室22内に供給し、この反応室22内に設けられている基板24上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記ガス混合室15内に供給される複数の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の混合比を、ガス混合室15に設けられているFTIRガス分析計20を用いて測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の流量を個々に調整するようにした。



請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記ガス混合室内に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、ガス混合室に設けられているFTIRガス分析計を用いて測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたことを特徴とする薄膜堆積方法。

【請求項2】 複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記ガス混合室内に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、前記反応室に設けられているFTIRガス分析計を用いて測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたことを特徴とする薄膜堆積方法。

【請求項3】 複数の有機金属ガスを混合するガス混合室と、このガス混合室の下流側に設けられ、基板上に薄膜を堆積させるための反応室を備えた薄膜堆積装置において、前記ガス混合室

に複数の有機金属ガスの混合比を測定するためのFTIRガス分析計を設け、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたことを特徴とする薄膜堆積装置。

【請求項4】複数の有機金属ガスを混合するガス混合室と、このガス混合室の下流側に設けられ、基板上に薄膜を堆積させるための反応室を備えた薄膜堆積装置において、前記反応室に複数の有機金属ガスの混合比を測定するためのFTIRガス分析計を設け、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたことを特徴とする薄膜堆積装置。

【請求項5】複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記ガス混合室の一方に赤外光源および干渉計が設けられ、前記ガス混合室の他方にガス混合室を通過した赤外光を検出する赤外線検出器が設けられ、ガス混合室内に導入された複数の有機金属ガスの混合比を測定するように構成したことを特徴とすることを特徴とする薄膜堆積方法に用いるFTIRガス分析計。

【請求項6】複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記反応室の一方に赤外光源および干渉計が設けられ、前記反応室の他方に反応室を通過した赤外光を検出する赤外線検出器が設けられ、反応室内に導入された複数の有機金属ガスの混合比を測定するように構成したことを特徴とすることを特徴とする薄膜堆積方法に用いるFTIRガス分析計。

【請求項7】複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法に用いる混合ガス供給装置において、前記複数の有機金属ガスを各別に発生させる原料気化部に対して、前記ガス混合室に設けられたFTIRガス分析計による複数の有機金属ガスの混合比の測定結果に基づく制御信号を入力し、有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたことを特徴とする薄膜堆積方法に用いる混合ガス供給装置。

【請求項8】複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法に用いる混合ガス供給装置において、前記複数の有機金属ガスを各別に発生させる原料気化部に対して、前記反応室に設けられたFTIRガス分析計による複数の有機金属ガスの混合比の測定結果に基づく制御信号を入力し、有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしたことを特徴とする薄膜堆積方法に用いる混合ガス供給装置。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、PZT系強誘電体、PLZT系強誘電体、BaSr系高誘電体やCu系高温超伝導体あるいはGaAs系のような化合物半導体など有機金属を原料とした化学気相成長法による薄膜の堆積方法とその装置および薄膜の堆積方法に用いるFTIRガス分析計並びに薄膜の堆積方法に用いる混合ガス供給装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、PZT[Pb(Zr, Ti)O₃]薄膜などのPZT系強誘電体薄膜を形成する手法として、MOCVD(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition; 有機金属化学気相成長)法による薄膜堆積方法が用いられるようになってきている。このMOCVD法を用いたPZT強誘電体薄膜を形成方法は、PZT強誘電体薄膜の主たる構成元素である、例えば、Pb、Zr、Tiをそれぞれ含む有機金属原料Pb(C₁₁H₁₉O₂)₂、Zr(t-OC₄H₉)₄、Ti(i-OC₃H₇)₄をソース原料としてそれぞれ収容した原料気化器にアルゴンガスなどの不活性ガスをキャリアガスとして送り込んで、Pb、Zr、Tiをそれぞれ含む3つの有機金属ガスを生成し、これらの有機金属ガスをガス混合室で混合した後、酸化剤としての酸素ガスを加えて有機金属混合ガスとして適宜の温度に保持された反応室に供給し、この有機金属混合ガスを、反応室に設けられた基板(例えば、Pt/SiO₂/SiやPt/MgOなど)の表面上において成長させる手法である。

【0003】ところで、上記MOCVD法によって形成されたPZT強誘電体薄膜は、その組成が所定の化学量論組成となっていることが要求されるが、従来の薄膜堆積方法においては、次のようにして、その組成制御を行っていた。

【0004】すなわち、まず、前記原料気化器の温度(加熱温度)を各有機金属原料ごとに設定し、それらの温度における有機金属原料の蒸気圧からガス濃度を調べる。そして、化学量論組成になるように有機金属ガスの濃度を決定する。そして、原料気化器の温度を微調整する。その状態で、各有機金属原料に対するキャリアガスの流量を一定にして、3つの有機金属ガスを生成し、これによって、適宜の基板上にPZT強誘電体薄膜を形成してみる。

【0005】そして、前記PZT強誘電体薄膜の組成を、例えばエネルギー分散型X線分析装置(EDX)などの分析装置を用いて組成分析を行い、その結果に基づいて、不足元素の有機金属原料を収容した原料気化器の温度と各キャリアガスの流量を再調節する。そして、再度PZT強誘電体薄膜を形成し、この薄膜の組成を前記と同様の手法で分析し、所定の化学量論組成であるか否かを確認する。このときの組成が所定の化学量論組成でないときは、上記作業を繰り返す。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の薄膜堆積方法においては、薄膜形成を行った後、この薄膜の組成分析を行い、組成が所定の化学量論組成でないときには、有機金属ガスの発生条件を設定し直すといった作業を繰り返しているため、所定の組成の薄膜を得るのにかなりの時間を要するといった問題がある。そして、薄膜形成を繰り返し行うことにより有機金属原料が消費され、有機金属ガスの蒸発量が変化して、所望の化学量論組成から外れてしまう。つまり、再現性が悪いといった問題もある。

【0007】上述のような課題は、PZT強誘電体薄膜の堆積のみならず、PLZT系強誘電体薄膜やCu系高温超伝導体薄膜あるいはGaAs系のような化合物半導体など有機金属を原料とした化学気相成長法による薄膜の堆積方法においても同様に生じているところである。

【0008】この発明は、上述の事柄に留意してなされたもので、その目的は、所望の組成の薄膜を再現性よくかつ効率的に形成することができる薄膜堆積方法とその装置およびこの薄膜堆積方法に用いるFTIRガス分析計並びに混合ガス供給装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1に記載の発明では、複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記ガス混合室内に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、前記ガス混合室に設けられているFTIRガス分析計を用いて測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしている。

【0010】そして、請求項2に記載の発明では、複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記ガス混合室内に供給される複数の有機金属ガスの混合比を、前記反応室に設けられているFTIRガス分析計を用いて測定し、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしている。

【0011】また、請求項3に記載の発明では、複数の有機金属ガスを混合するガス混合室と、このガス混合室の下流側に設けられ、基板上に薄膜を堆積させるための反応室を備えた薄膜堆積装置において、前記ガス混合室に複数の有機金属ガスの混合比を測定するためのFTIRガス分析計を設け、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしている。

【0012】さらに、請求項4に記載の発明では、複数の有機金属ガスを混合するガス混合室と、このガス混合室の下流側に設けられ、基板上に薄膜を堆積させるための反応室を備えた薄膜堆積装置において、前記反応室に複数の有機金属ガスの混合比を測定するためのFTIRガス分析計を設け、この測定結果に基づいて前記有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしている。

【0013】上記いずれの発明においても、従来の手法とは異なり、薄膜の形成に用いられる複数の有機金属ガスの混合状態(混合比や濃度)を直接モニターすることができる。したがって、薄膜の組成をより正確かつ短時間で分析することができ、所望の組成の薄膜を再現性よくかつ効率的に形成することができる。

【0014】そして、請求項1または3に記載の発明においては、複数の有機金属ガスが供給されるガス混合室においてこれらの有機金属ガスの混合状態を測定するものであるから、これらの有機金属ガスをそれぞれ単独で測定する場合とは異なり、各有機金属ガスどうしで反応が進み、中間体や多量体が生成する場合、それをモニターすることで、反応室に供給される有機金属混合ガスの状態を測定することができる。このように、インラインにおいて供給されるガスの状態を把握することができるので、堆積によって形成される薄膜の組成を正確かつ容易に制御することができる。つまり、ガスの濃度(状態)に応じて、原料気化器の温度、キャリアガスの流量やガス混合時の温

度を制御することができるので、目的とする組成を有する薄膜を再現性よく得ることができる。

【0015】また、請求項2または4に記載の発明においては、複数の有機金属ガスが混合された状態のガスが供給される反応室においてこれらの有機金属ガスの混合状態を測定するものであるから、上記請求項1または3に記載の発明における作用効果に加えて、より実際の成膜に近い状態で前記ガスの状態をモニターすることができるといった効果がある。さらに、反応室内の圧力や基板の温度によっては、有機金属ガスが気相中で分解し、そのとき生じた固形物が薄膜中に取り込まれ、膜質を著しく劣化させることがあるが、請求項2または4に記載の発明によれば、気相中の生成反応をモニターすることができる。

【0016】さらに、請求項5に記載の発明では、複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記ガス混合室の一方に赤外光源および干渉計が設けられ、前記ガス混合室の他方にガス混合室を通過した赤外光を検出する赤外線検出器が設けられ、ガス混合室内に導入された複数の有機金属ガスの混合比を測定するように構成している。

【0017】そして、請求項6に記載の発明では、複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法において、前記反応室の一方に赤外光源および干渉計が設けられ、前記反応室の他方に反応室を通過した赤外光を検出する赤外線検出器が設けられ、反応室内に導入された複数の有機金属ガスの混合比を測定するように構成している。

【0018】上記請求項5または6に記載の発明によれば、1台のFTIRガス分析計によって複数の有機金属ガスの混合状態を測定することができる。

【0019】また、請求項7に記載の発明では、複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法に用いる混合ガス供給装置において、前記複数の有機金属ガスを各別に発生させる原料気化部に対して、前記ガス混合室に設けられたFTIRガス分析計による複数の有機金属ガスの混合比の測定結果に基づく制御信号を入力し、有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしている。

【0020】さらに、請求項8に記載の発明では、複数の有機金属ガスをガス混合室において混合し、この混合されたガスを反応室内に供給し、反応室内に設けられている基板上に薄膜を堆積させるようにした薄膜堆積方法に用いる混合ガス供給装置において、前記複数の有機金属ガスを各別に発生させる原料気化部に対して、前記反応室に設けられたFTIRガス分析計による複数の有機金属ガスの混合比の測定結果に基づく制御信号を入力し、有機金属ガスの流量を個々に調整するようにしている。

【0021】上記請求項7または8に記載の発明によれば、薄膜の形成に用いる複数の有機金属ガスを所定の流量で発生させることができ、所定の組成の薄膜を再現性よく形成することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】この発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。図1～図6は、この発明の第1の実施の形態を示している。そして、図1は、薄膜の堆積方法を実施するための装置(MOCVD装置)の構成の一例を概略的に示すもので、例えばPZT強誘電体薄膜を形成するための装置である。この図において、1は原料気化部で、3つの原料気化器2～4を備えている。各原料気化器2～4は、PZT強誘電体薄膜の主たる構成元素であるPb、Zr、Tiをそれぞれ含む有機金属原料 $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ を各別に収容した容器2a～4aおよび容器2a～4aを適宜の温度になるように加熱・保温する恒温槽2b～4bを備えている。各恒温槽2b～4bの温度は、個別に設定・管理できるように構成されている。

【0023】各容器2a～4aには、キャリアガス CG_1 、 CG_2 、 CG_3 （いずれも例えばアルゴンガス）を導入するためのキャリアガス流路5～7および原料気化器2～4において有機金属原料が気化されて生成される、Pb、Zr、Tiをそれぞれ含む有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 を導出し、これをそれぞれガス混合室（後述する）にまで搬送する発生ガス流路8～10が接続されている。

【0024】11はキャリアガス流路5～7の流路の上流側に設けられるキャリアガス流量制御部で、各キャリアガス流路5～7に対応して設けられる3つのマスフローコントローラ12～14からなる。各マスフローコントローラ12～14は、詳細な図示は省略するが、それぞれ、気体流量センサ部と気体流量制御バルブとからなり、実際に流れるガス（この場合、アルゴンガス）の流量を測定し、この実測値が外部から与えられる設定値と等しくなるようにガス流量を制御するように構成されている。なお、マスフローコントローラ12～14より上流側のキャリアガス流路5～7には、アルゴンガス

ポンペ(図示していない)が設けられている。

【0025】15はキャリアガス流路5～7の下流側に設けられるガス混合室で、キャリアガス CG_1 、 CG_2 、 CG_3 とともに流れてきた有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 が供給され、これらの有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 がここで混合される。このガス混合室15は、図示していないヒータにより適宜加熱・保温できるように構成されている。

【0026】そして、ガス混合室15の相対向する側壁に赤外線透過性の材料よりなる窓(図示していない)が形成してあり、一方の窓の外側には、赤外光源16および干渉計17が設けられ、赤外光IRをガス混合室15内に照射するようにしてあるとともに、他方の窓の外側には、例えば半導体検出器などの赤外線検出器18が設けられ、ガス混合室15内を通過した赤外光IRを検出する赤外線検出器18およびこの出力を適宜処理して測定対象成分の濃度を演算する演算制御部19が設けられている。

【0027】この場合、ガス混合室15は、サンプルガスとして有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 が供給されるガスセルとして機能するので、この実施の形態における薄膜堆積装置は、そのガス混合室15にフーリエ変換赤外分光によるガス分析計(以下、FTIRガス分析計という)20が設けられていることになる。したがって、ガス混合室15に供給されるガスに対して、赤外光IRを干渉計17を介して照射し、そのときの赤外線検出器18の検出出力を加算平均し、その加算平均出力を用いてインターフェログラムをフーリエ変換し、さらに、このフーリエ変換された出力に基づいて測定対象成分に関するスペクトル演算を行うことにより、ガスに含まれる特定の成分についての吸収スペクトルに基づいてその成分の濃度などを測定することができる。

【0028】また、演算制御部19は、単に濃度演算のみならず、その演算結果に基づいて、原料気化器2～4の温度制御部(図示していない)に温度制御信号を送出したり、キャリアガス流量制御部11の3つのマスフローコントローラ12～14に各別に制御信号を送出する機能をも備えている。

【0029】21はガス混合室15からの有機金属混合ガス(3つの有機金属ガスが混合したもの)に酸化剤としての酸素ガスを添加するための酸素ガス導入路で、ガス混合室15と後述する反応室22の間のガス供給流路23に接続されている。

【0030】22はガス混合室15の下流側に設けられる反応室で、その内部が適宜の温度や圧力になるように調整されるとともに、内部には、PZT強誘電体薄膜を形成するための基板24を載置しこれを所定の温度に加熱するように構成された基板載置台25が設けられている。なお、26は反応室22に接続される排气流路で、吸引ポンプ27を備えている。

【0031】なお、図示は省略しているが、キャリアガス流路5～7、発生ガス流路8～10、酸素ガス導入路21、ガス供給流路23および排气流路26には、適宜の開閉弁が設けられ、流路を適宜開閉できるようにしてある。

【0032】上述のように構成された薄膜堆積装置において、PZT強誘電体薄膜を基板24上に形成するには、例えば、以下に示すように条件設定を行った。すなわち、有機金属原料 $Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2$ 、 $Zr(t-OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(i-OC_3H_7)_4$ をそれぞれ収容した原料気化器2～4の温度は、それぞれ、130℃、30℃、35℃とした。そして、各原料気化器2～4に供給されるキャリアガス CG_1 、 CG_2 、 CG_3 の流量は、それぞれ、100mL/分、50mL/分、50mL/分とした。また、反応室22内の圧力は、667Paとし、基板24の温度は600℃とした。

【0033】そして、吸引ポンプ27を動作させる。そして、3つの原料気化器2～4内においては、 $Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2$ 、 $Zr(t-OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(i-OC_3H_7)_4$ といった有機金属原料が、それぞれ所定温度に加熱されることにより気化し、Pb、Zr、Tiをそれぞれ含む有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 が発生する。

【0034】前記状態で、マスフローコントローラ12～14を制御して、そのバルブを開くことにより、キャリアガス CG_1 、 CG_2 、 CG_3 が原料気化器2～4に供給され、原料気化器2～4内の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 がキャリアガス CG_1 、 CG_2 、 CG_3 によって発生ガス流路8～10に導出され、ガス混合室15内に入り、有機金属混合ガスとなる。この有機金属混合ガスには、反応室22に入る前に、酸素ガスが添加され、これとともに反応室22に入る。そして、反応室22においては、基板24が予め適宜の温度になるように加熱されており、前記有機金属混合ガスは酸素ガスの存在下において基板24上に堆積され、PZT薄膜が形成される。ここまでの動作は、従来のこの種の薄膜

堆積装置と変わるところがない。この実施の形態においては、ガス混合室15にFTIRガス分析計20を設けているので、既に説明したように、FTIRガス分析計20によって、反応室22に供給される前の段階における有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の状態や、これらガスの混合状態をモニターすることができる。以下、これについて説明する。

【0035】まず、図2は、ガス混合室15に対して、有機金属ガス G_1 [$Pb(C_{11}H_{19}O_2)_2$ の気化に基づくもの]、 G_2 [$Zr(t-OC_4H_9)_4$ の気化に基づくもの]、 G_3 [$Ti(i-OC_3H_7)_4$ の気化に基づくもの]を個別に導入したときにおけるFTIRガス分析計20による測定結果を示すもので、この図から、各有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の吸収スペクトルは、それぞれ特徴的にピークが分離されていることが判る。したがって、前記吸収スペクトルのピーク値から定量的にガス混合室15内に供給することができる。

【0036】そして、図3は、例えば有機金属ガス G_2 を発生させるための原料気化器3の温度を上昇させたときにおけるFTIRガス分析計20による測定結果を示すもので、この図から、原料気化器3の温度を上昇させるとガス濃度が高くなり、スペクトルにおけるピーク強度が大きくなる。したがって、FTIRガス分析計20でガス濃度をモニターできることが判った。なお、原料気化器3の温度を所定の温度で一定に保持しつつ、キャリアガス CG_1 、 CG_2 、 CG_3 の導入量を増加させても、ほぼ同様の結果が得られた。

【0037】上述のように、この実施の形態においては、PZT強誘電体薄膜の原料となる有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 を、各別にモニターすることができるので、反応室22に有機金属混合ガスを安定して供給することができ、その結果、化学量論組成のPZT強誘電体薄膜を堆積することができる。これは、成膜途中で有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の量に変化しても、FTIRガス分析計20の測定結果に基づいて、原料気化部1やキャリアガス流量制御部11に対して制御信号をフィードバックすることにより、原料気化器2～4における加熱・保温温度やマスフローコントローラ12～14に対する流量調整を個々に調整することにより、有機金属混合ガスを安定して供給することができるからである。

【0038】図4は、ガス混合室15に対して、有機金属ガス G_2 [$Zr(t-OC_4H_9)_4$ の気化に基づくもの]と G_3 [$Ti(i-OC_3H_7)_4$ の気化に基づくもの]とを同時に導入して、ガス混合室15内の温度を70℃に保ったときにおけるFTIRガス分析計20による測定結果を示すものである。この図において、上段と下段は、それぞれ、有機金属ガス G_2 、 G_3 単体におけるスペクトルを示し、中段は両者 G_2 、 G_3 の混合した状態におけるスペクトルを示している。そして、特に、中段のスペクトルに示すように、有機金属ガス G_2 、 G_3 を単独でガス混合室15に導入したときに得られるスペクトルにおけるピークと異なり、ピークが消失したりシフトしたり、あるいは、ピークが新たに生じていることが判る。このことは、前記図4の一部の波数領域(1600～350 cm^{-1})を拡大して示す図5を見ればより明らかである。

【0039】図4および図5に示すように、ピークが消失したりシフトしたり、あるいは、ピークの新たに生成するのは、ガス混合室15において二つの有機金属ガス G_2 、 G_3 が互いに反応し、多量体や中間体が生成したためである。

【0040】図6は、ガス混合室15に有機金属ガス G_2 、 G_3 を同時に導入する場合、ガス混合室15の温度を上昇させたときにおけるFTIRガス分析計20の測定結果を示すもので、この図から、有機金属ガス G_2 、 G_3 の混合時、温度を上昇させると、多量体や中間体の発生量に変化することが判る。

【0041】上述のように、この実施の形態においては、PZT強誘電体薄膜の原料となる有機金属ガス(この実施の形態においては、有機金属ガス G_2 、 G_3)を混合した状態を、ガス混合室15に設けられたFTIRガス分析計20によってモニターすることができる。特に、混合による多量体や中間体をモニターすることができるので、反応室22に有機金属混合ガスを安定して供給することができ、その結果、化学量論組成のPZT強誘電体薄膜を堆積することができる。これは、成膜途中で有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の量に変化しても、FTIRガス分析計20の測定結果に基づいて、原料気化部1、キャリアガス流量制御部11やガス混合室15に対して制御信号をフィードバックすることにより、原料気化器2～4における加熱・保温温度、マスフローコントローラ12～14に対する流

量調整や混合時における温度を個々に調整することにより、有機金属混合ガスを安定して供給することができるからである。

【0042】上記第1の実施の形態においては、PZT強誘電体薄膜の形成に用いられる有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 が導入され、これらを混合するためのガス混合室15に、FTIRガス分析計20を設けているので、前記有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の混合状態(混合比や濃度)を直接モニターすることができる。したがって、前記薄膜の組成をより正確かつ短時間で分析することができる。そして、FTIRガス分析計20の測定結果に基づいて、装置各部の制御対象量(キャリアガスCGの流量、原料気化器2～4における加熱・保温温度、混合時における温度など)を個々に調整するようにしているので、所望の組成のPZT強誘電体薄膜を再現性よくかつ効率的に形成することができる。

【0043】つまり、前記実施の形態においては、複数の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 が供給されるガス混合室15においてこれらの有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の混合状態を測定するものであるから、これらの有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 をそれぞれ単独で測定する場合とは異なり、各有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 どうして反応が進み、中間体や多量体が生成する場合、それをモニターすることで、反応室22に供給される有機金属混合ガスの状態を測定することができる。このように、インラインにおいて供給されるガスの状態を把握することができるので、堆積によって形成されるPZT強誘電体薄膜の組成を正確かつ容易に制御することができる。つまり、ガスの濃度(状態)に応じて、原料気化器2～4の温度やキャリアガスCG $_1$ 、CG $_2$ 、CG $_3$ の流量やガス混合時の温度を制御することができるので、目的とする組成を有するPZT強誘電体薄膜を再現性よく得ることができる。

【0044】そして、上記第1の実施の形態においては、複数の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 が供給されるガス混合室15にFTIRガス分析計20を設けているので、前記ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の反応の解析を容易に行うことができるとともに、PZT強誘電体薄膜における組成の制御を容易に行うことができる。

【0045】また、上記第1の実施の形態においては、ガス混合室15に1台のFTIRガス分析計20を設けるだけで、複数の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の混合状態を測定することができる。

【0046】さらに、上記第1の実施の形態においては、PZT強誘電体薄膜の形成に用いる複数の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 を所定の流量で発生させることができ、所定の組成のPZT強誘電体薄膜を再現性よく形成するのに好適である。

【0047】上述の第1の実施の形態においては、複数の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 の混合状態を測定するためのFTIRガス分析計20を、ガス混合室15に設けていたが、この発明はこれに限られるものではなく、[図7](#)に示すように、FTIRガス分析計20を反応室22に設けるようにしてもよい。つまり、この第2の実施の形態においては、反応室22の相対向する側壁に赤外線透過性の材料よりなる窓(図示していない)が形成され、一方の窓の外側には、赤外光源16および干渉計17が設けられ、赤外光IRをガス混合室15内に照射するようにしてあるとともに、他方の窓の外側には、例えば半導体検出器などの赤外線検出器18が設けられ、ガス混合室15内を通過した赤外光IRを検出する赤外線検出器18およびこの出力を適宜処理して測定対象成分の濃度を演算する演算制御部19が設けられ、反応室22内における有機金属混合ガスの状態をモニターできるように構成されている。

【0048】上記第2の実施の形態における薄膜堆積装置においても、第1の実施の形態における薄膜堆積装置と同様にして、PZT強誘電体薄膜の形成を行うことができる。そして、この第2の実施の形態においては、複数の有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 が混合された状態のガスが供給される反応室22においてこれらの有機金属ガスの混合状態を測定するものであるから、前記第2の実施の形態における作用効果に加えて、実際の成膜により近い状態で前記ガスの状態をモニターすることができる。また、次のような効果もある。すなわち、反応室22内の圧力や基板24の温度によっては、有機金属ガス G_1 、 G_2 、 G_3 が気相中で分解し、そのとき生じた固形物が薄膜中に取り込まれ、膜質を著しく劣化させることがあるが、この第2の実施の形態によれば、気相中の生成反応をモニターすることができる。

【0049】上記いずれの実施の形態においても、演算制御部19がFTIRガス分析計20に設けられているが、この演算制御部19をFTIRガス分析計20の外部に設けてもよい。

【0050】この発明は、上記PZT強誘電体薄膜の形成に限られるものではなく、例えば、PLZT系

強誘電体、BaSr系高誘電体やCu系高温超伝導体あるいはGaAs系のような化合物半導体など有機金属を原料とした化学気相成長法による薄膜の形成など、各種の薄膜堆積に利用することができる。

【0051】

【発明の効果】この発明によれば、従来の手法とは異なり、薄膜の形成に用いられる複数の有機金属ガスの混合状態(混合比や濃度)を直接モニターすることができる。したがって、薄膜の組成をより正確かつ短時間で分析することができ、所望の組成の薄膜を再現性よくかつ効率的に形成することができる。

図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の薄膜堆積装置の構成の一例を概略的に示す図である。

【図2】ガス混合室に有機金属ガスを単体で導入したときに得られるスペクトルの一例を示す図である。

【図3】ガス混合室の内部温度を変化させたときに得られるスペクトルの一例を示す図である。

【図4】ガス混合室に二つの有機金属ガスを導入したときに得られるスペクトルの一例を示す図である。

【図5】前記図4の一部を拡大して示す図である。

【図6】ガス混合室に二つの有機金属ガスを同時に導入する場合、ガス混合室の温度を上昇させたときに得られるスペクトルの一例を示す図である。

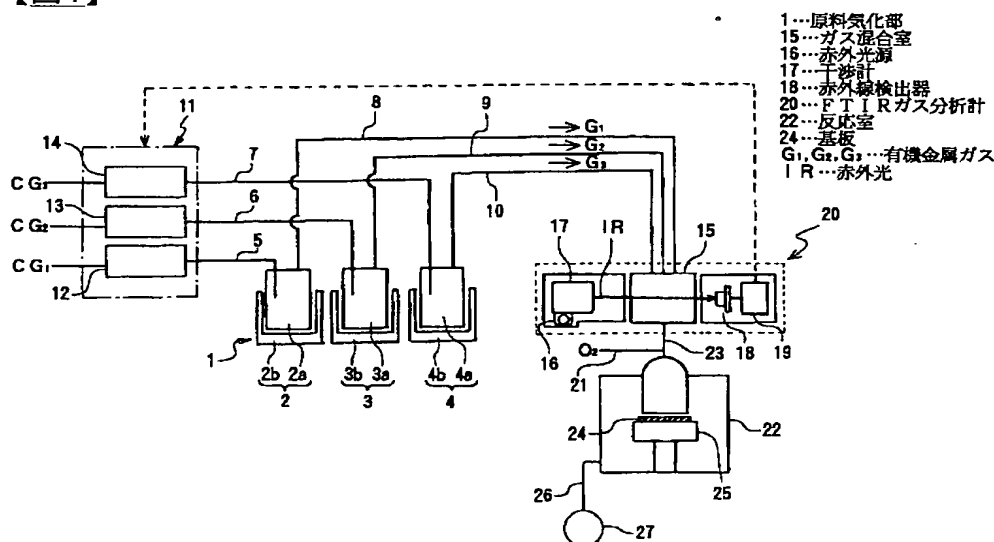
【図7】この発明の薄膜堆積装置の構成の他の例を概略的に示す図である。

【符号の説明】

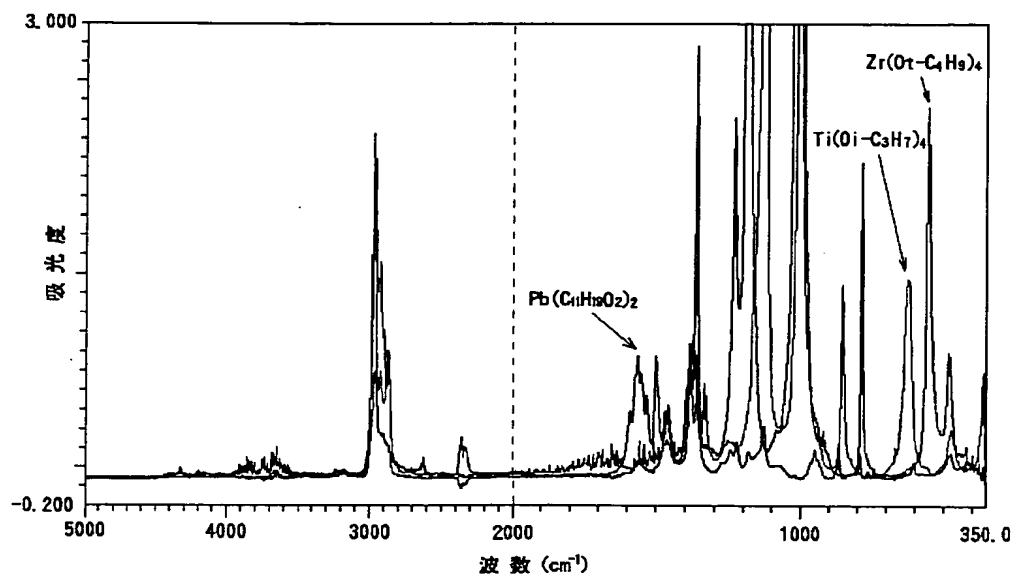
1…原料気化部、15…ガス混合室、16…赤外光源、17…干渉計、18…赤外線検出器、20…FTIRガス分析計、22…反応室、24…基板、 G_1 、 G_2 、 G_3 …有機金属ガス、IR…赤外光。

図面

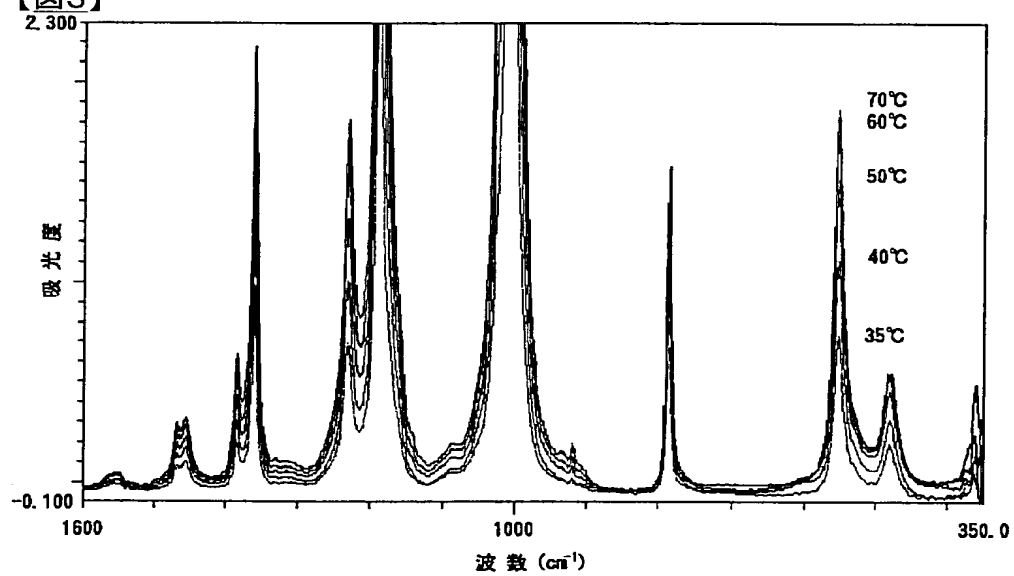
【図1】



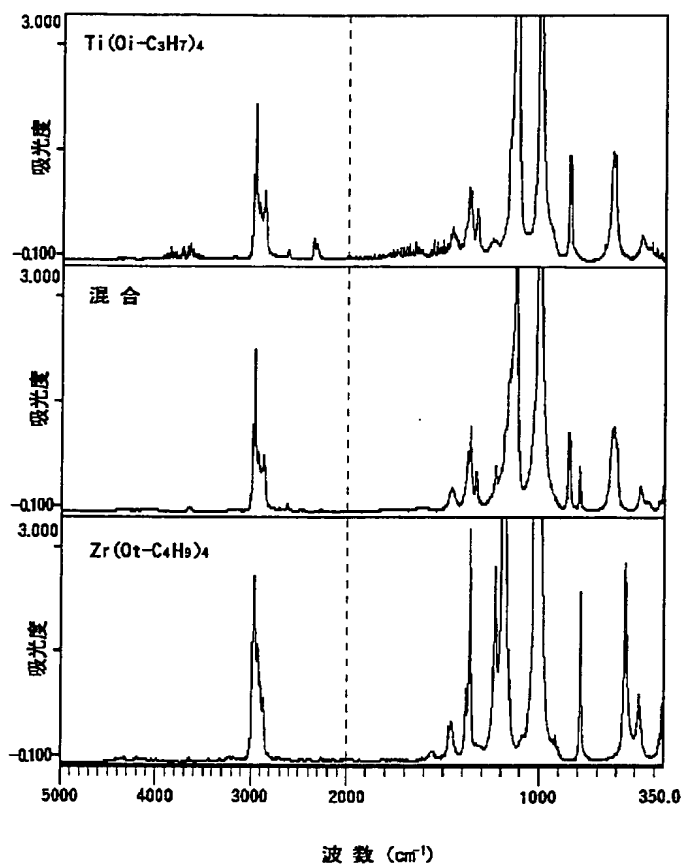
【図2】



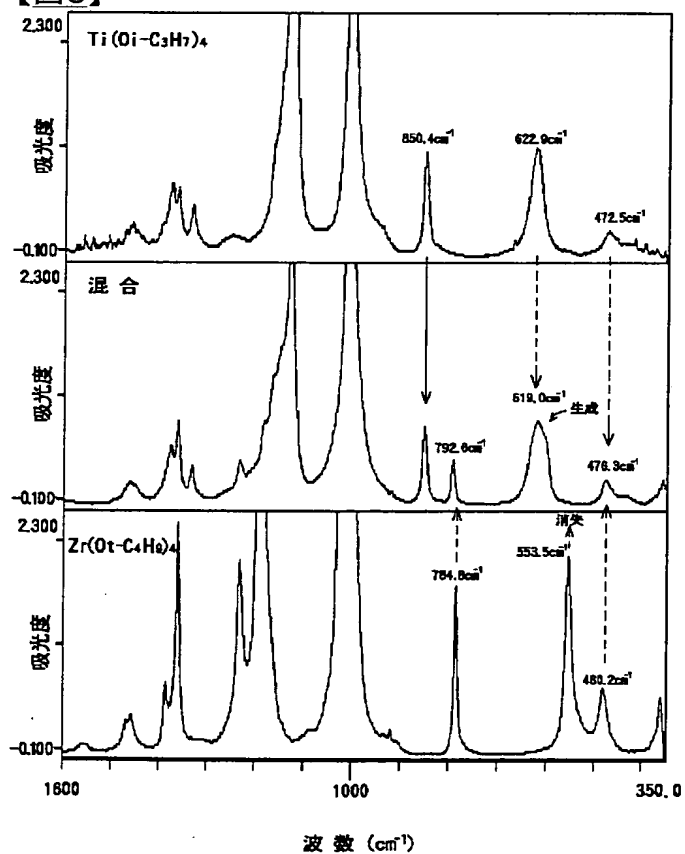
【図3】



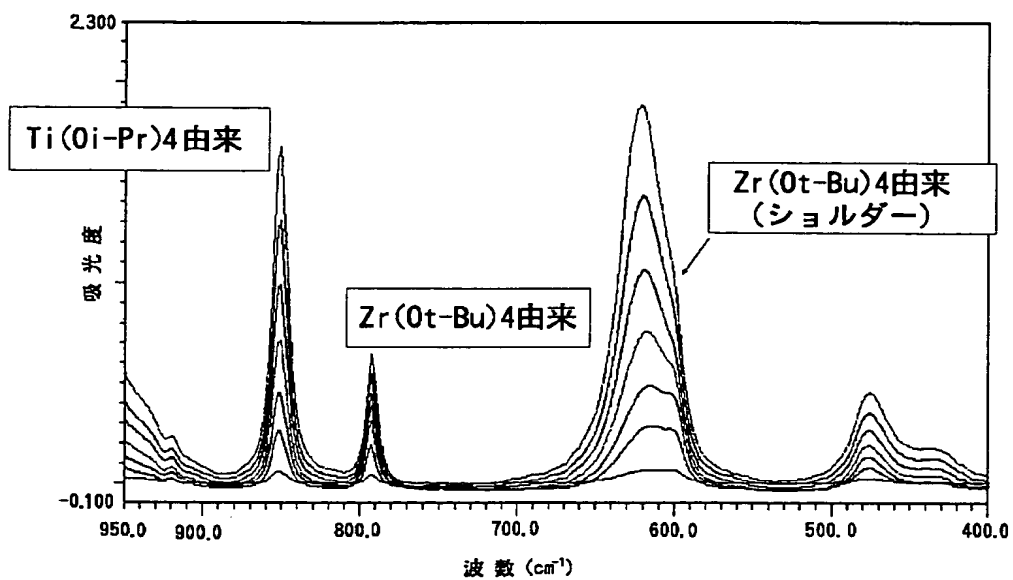
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

